

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

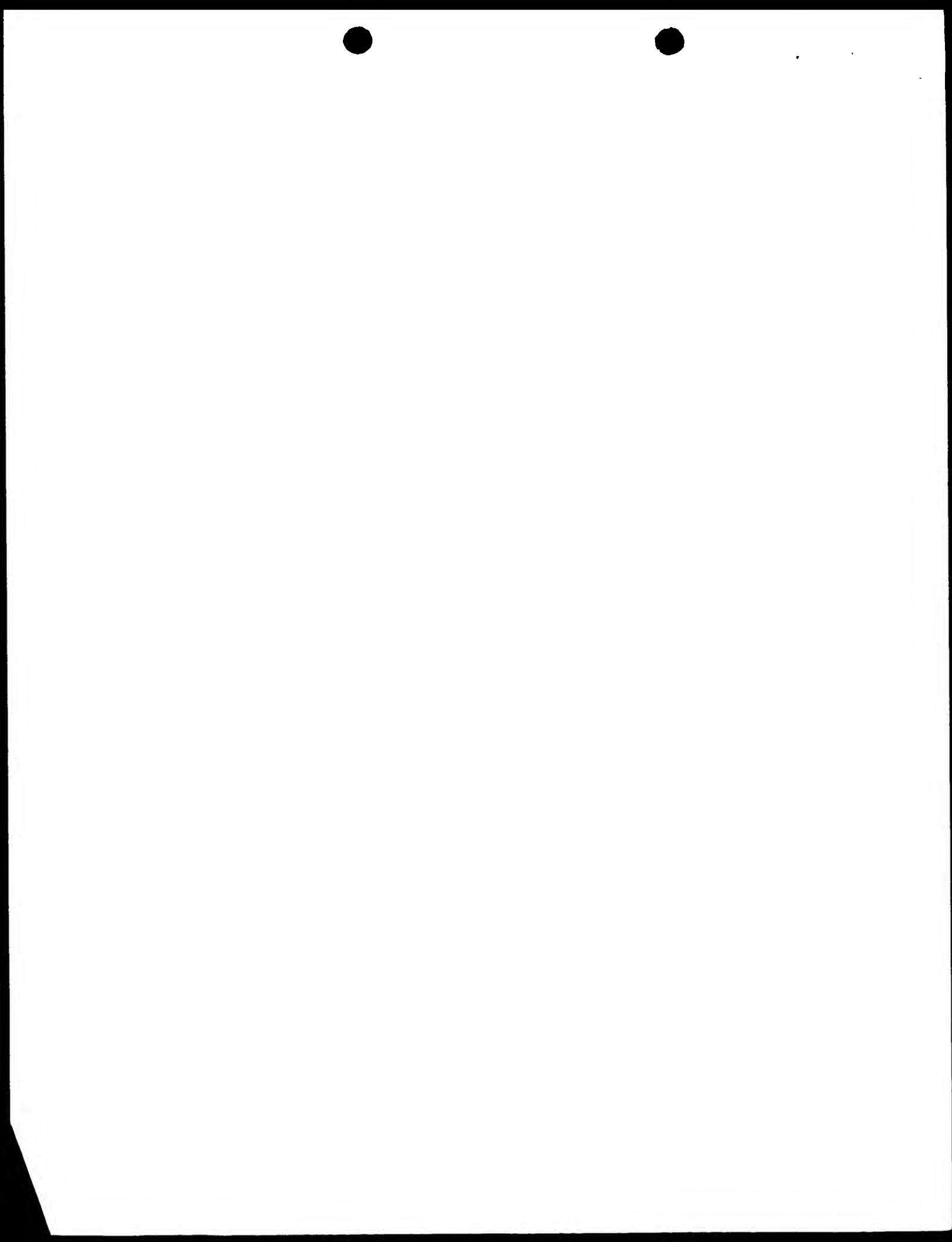
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9928719-RRhg	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05456	International filing date (day month year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 7/12, 7/16		
Applicant MERCK PATENT GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of _____ sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 20 2002
10 1/00

Date of submission of the demand 14 December 2000 (14.12.00)	Date of completion of this report 01 August 2001 (01.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05456

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-15 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-4 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/2,2/2 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/05456

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 4	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 4	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Novelty - PCT Article 33(2):

The method according to Claims 1 and 2 is novel since the available prior art does not mention the sequence of method steps a) to e). In particular, the switching off of the flow of reaction solution in step d) is not mentioned. The claimed configuration of the device is also not mentioned in the prior art. Therefore the subject matter of Claims 3 and 4 is likewise novel.

Inventive step - PCT Article 33(3):

The applicant's object is to improve the degree of polymerization and uniform spatial distribution of the polymers when derivatizing shaped bodies with covalently bonded polymers. This object is achieved by method stages a) to e) as per Claim 1, the essential element thereof being the switching off of the flow of reaction solution d) after equilibrating the reaction chamber (page 2, paragraph 3, and example). The prior art contains no information which could suggest step d) to a person skilled in the art in order to achieve the stated object. Therefore the claimed method involves an inventive step. Since the claimed device is suitable for carrying out the



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/05456

method, it likewise involves an inventive step.



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 1 is unclear and fails to meet the requirements of PCT Article 6. It neither indicates how the shaped bodies are to be derivatized nor does it provide information about the technical configuration of the reactor. The following clarifications are therefore necessary:

- the claim should state that the shaped bodies are derivatized with covalently bonded polymers (page 1, paragraph 1) by grafting monomeric units onto a polymer carrier, forming block or graft polymers (page 6, final paragraph);
- d) should state that the flow of the reaction solution is switched off (page 2, paragraph 3);
- the device parameters according to page 3, lines 5-13, should be included.

Claim 2 is likewise unclear, since it is not discernible of what type the further reaction stage after the reaction sequence as per Claim 1 is. The words "or 2" should be deleted from line 3 of Claim 2.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

03 AUG 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

4



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9928719-RRNK	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05456	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 23/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08J7/12		
Anmelder MERCK PATENT GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 01.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ehrenreich, W Tel. Nr. +49 89 2399 8675 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-4 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/2,2/2 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05456

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-4
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-4
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-4
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Punkt V

Neuheit, Art. 33(2):

Das Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2 ist neu, da im verfügbaren Stand der Technik die Abfolge der Verfahrensschritte a) bis e) nicht erwähnt wird. Insbesondere das Abschalten des Flusses der Reaktionslösung im Schritt d) wird nicht genannt. Die beanspruchte Ausgestaltung der Vorrichtung ist im Stand der Technik ebenfalls nicht genannt. Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 3 und 4 ebenfalls neu.

Erfinderische Tätigkeit, Art. 33(3):

Der Anmelder hat sich die Aufgabe gestellt, bei der Derivatisierung von Formkörpern mit kovalent gebundenen Polymeren Verbesserungen bezüglich Polymerisationsgrad und einheitlicher räumlicher Verteilung des Polymeren zu erzielen und erreicht dies durch die Verfahrensstufen a) bis e) gemäß Anspruch 1, deren wesentliches Element die Abschaltung des Flusses der Reaktionslösung d) nach Äquilibration des Reaktionsraumes ist (S. 2, Abs. 3 und Beispiel). Der Stand der Technik enthält keine Informationen, die den Fachmann zu dem Schritt d) zur Lösung der obigen Aufgabe veranlassen könnten. Das beanspruchte Verfahren beruht daher auf einer erfinderischen Tätigkeit. Da die beanspruchte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens geeignet ist, beruht sie ebenfalls auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Punkt VIII

Anspruch 1 ist unklar und erfüllt nicht die Erfordernisse des Art. 6 PCT. So wird weder angegeben, womit die Formkörper derivatisiert werden sollen, noch enthält Anspruch 1 Angaben über die technische Ausgestaltung des Reaktors. Folgende Klarstellungen scheinen daher erforderlich:

- Angabe, daß die Formkörper mit kovalent gebundenen Polymeren (S. 1, Abs. 1) durch Aufpolymerisierung von monomeren Bausteinen auf einen polymeren Träger unter Bildung von Block- oder Pfropfpolymerisaten (S. 6, letzter Abs.) derivatisiert werden;
- Angabe in d), daß der Fluß der Reaktionslösung (S. 2, Abs. 3) abgeschaltet wird;
- Aufnahme der Vorrichtungsparemeter gemäß S. 3, Z. 5-13.



Anspruch 2 ist ebenfalls unklar, da nicht erkennbar ist, welcher Art die weitere Reaktionsstufe nach dem Reaktionsablauf nach Anspruch 1 ist. Der Ausdruck "oder 2" in Z. 3 von Anspruch 2 sollte gestrichen werden.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00717 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08J 7/12, 7/16 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Egbert
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05456 [DE/DE]; Im Erlich 10, D-64291 Darmstadt (DE). HEIL,
Thomas [DE/DE]; Schiessbergstrasse 18, D 63303 Dreieich (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juni 2000 (14.06.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch NL, PT, SE).
(30) Angaben zur Priorität: Veröffentlicht:
199 28 719.8 23. Juni 1999 (23.06.1999) DE Mit internationalem Recherchenbericht.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Postfach, Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
D-64271 Darmstadt (DE). Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR DERIVATIZING SHAPED BODIES

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR DERIVATISIERUNG VON FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to a method and a reaction installation for chemically coating shaped bodies with covalently bonded polymers. The polymerization step and optionally preceding or subsequent reaction steps are carried out in a reaction installation with a heat exchanging device in such a manner that the reaction space is firstly equilibrated with a reaction solution, the flow is then interrupted and, without further recirculation of the reaction solution, the reaction space is heated from outside to a reaction temperature in order to start the reaction.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Reaktionsanlage zur chemischen Beschichtung von Formkörpern mit kovalent gebundenen Polymeren. Der Polymerisationsschritt und optional vorangehende oder nachfolgende Reaktionschritte werden in einer Reaktionsanlage mit Wärmeaustauschvorrichtung derart durchgeführt, dass zunächst mit der Reaktionslösung äquilibriert wird, dann der Fluss unterbrochen wird und ohne weiteres Umpumpen der Reaktionslösung von aussen auf Reaktionstemperatur und zur Reaktion gebracht wird.



WO 01/00717 A1



Vorrichtung und Verfahren zur Derivatisierung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Derivatisierung von Formkörpern mit kovalent gebundenen Polymeren, sowie eine Vorrichtung zur
5 Durchführung dieses Verfahrens.

Aus der Literatur sind verschiedene Trägermaterialien bekannt, die mit kovalent gebundenen Polymeren derivatisiert sind. Dabei kann die Derivatisierung über mehrere Schritte, beispielsweise Kondensations-
10 reaktionen oder radikalische Reaktionen erfolgen. Es können Block- oder Pfropfpolymerisate entstehen.

Üblicherweise werden die Derivatisierungen im Batch-Verfahren durchgeführt, wie beispielsweise in DE 43 10 964 und EP 0 337 144. Dort
15 wird die Derivatisierung von Hydroxylgruppen-haltigen Trägern mit Methacrylsäurederivaten, Allylaminen etc. unter Katalyse von Cer(IV)-Salzen beschrieben. In diesen Verfahren wird der zu derivatisierende Träger kontinuierlich während der gesamten Reaktionsdauer in der Reaktionslösung gerührt bzw. die Lösungen über die gesamte Dauer der
20 Reaktion umgepumpt oder durchgepumpt.

Aus den Patentanmeldungen DE 195 01 726, WO 96/22 316 und DE 196 24 813 sind polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden, sowie Verfahren zur Polymerisation auf derartig derivatisierten Polyamiden
25 bekannt. Der zu modifizierende Formkörper wird in einem von außen beheizbaren Reaktionsrohr derivatisiert. Dabei wird das Polymer mit dem Monomer zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionslösung ständig unter Heizen durch- oder umgepumpt wird.

30 Die Reaktionsführung während der einzelnen Reaktionsschritte, vor allem dem der Aufpolymerisation, ist von wesentlicher Bedeutung für die Qualität der erhaltenen Polymere. Die entstehenden derivatisierten Formkörper

zeigen oft eine inhomogene Verteilung des aufgetragenen Polymers. Weiterhin kommt es bei porösen Formkörpern bzw. Membranen durch Filtrationseffekte in der Faserstruktur zur Anreicherung von Homopolymer, das nur schwer zu entfernen ist.

5

Es besteht also die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Produktion von derivatisierten Formkörpern mit einem hohen und einheitlichen Polymerisationsgrad ermöglicht. Zusätzlich soll die Anreicherung von Homopolymer in porösen Formkörpern vermindert werden.

10

Es wurde gefunden, daß eine abweichende Reaktionsführung starke Verbesserungen bezüglich Polymerisationsgrad und einheitlicher räumlicher Verteilung des Polymeren ergibt. Während die Reaktionslösung bei den Verfahren aus dem Stand der Technik über die gesamte Dauer der Reaktion, inklusive Heizphase, umgepumpt oder durchgepumpt wird, steigt die Qualität der Produkte erheblich, wenn der Fluß nach Äquilibrieren des Reaktionsraums mit der Reaktionslösung unterbrochen wird und das Reaktionsgemisch von außen ohne weiteres Umpumpen erhitzt und zur Reaktion gebracht wird.

15

20

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Derivatisierung von Formkörpern, umfassend eine Polymerisationsstufe und optionale Vorreaktionen und polymeranaloge Umsetzungen, wobei mindestens eine der Reaktionsstufen folgende Reaktionsschritte umfaßt:

25

- a) Äquilibrieren des Reaktionsraumes mit der Reaktionslösung,
- b) Temperieren des Reaktionsraumes auf eine Temperatur, die kleiner oder gleich der Schwellentemperatur ist,
- c) optionales Aufheizen bis zur Schwellentemperatur,
- d) Abschalten des Flusses,
- e) Heizen des Reaktionsraumes auf Reaktionstemperatur.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden zusätzlich ein oder mehrere weitere Schritte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt.

5 Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, umfassend einen Reaktor mit Wärmeaustauschvorrichtung, ein oder mehrere Vorlagegefäße, die über ein oder mehrere Zuläufe mit Pumpen und/oder Ventilen mit dem Reaktor verbunden sind, ein oder mehrere Wärmetauscher zum Vortemperieren der
10 Lösungen, einen Ablauf aus dem Reaktor und vorzugsweise eine Steuer- oder Regelvorrichtung zur Kontrolle der Verfahrensschritte. Reaktor, Ablauf und Auffanggefäß sowie die Vorlagen sind mit Armaturen versehen, die es erlauben, daß Lösungen umgepumpt und durchgepumpt werden können.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform der Vorrichtung sind weiterhin zwei oder mehrere über Verteilerstücke parallel geschaltete Reaktoren.

In Abbildung 1 ist eine erfindungsgemäße Reaktionsanlage mit Doppelmantelreaktor gezeigt.

20

In Abbildung 2 ist ein Verteilerkopf für eine Anlage mit sechs Reaktoren gezeigt.

25 Als Basispolymer geeignete poröse und unporöse Formkörper sind dem Fachmann bekannt und können auch teilweise kommerziell bezogen werden.

Dazu gehören z.B. die unter dem Handelsnamen NYLON[®] bekannten Polymere, z.B. NYLON[®] 66 und NYLON[®] 6.

30

Erfindungsgemäße Basispolymere sind auch Basisträger mit funktionellen Gruppen wie primären oder sekundären aliphatischen Hydroxylgruppen, wie beispielsweise vernetzte oder unvernetzte Polysaccharide auf Agarose- oder Cellulosebasis und deren Derivate, weiterhin Polymere auf
5 Dextranbasis und andere Polymere wie sie z.B. in DE 43 10 964 offenbart sind.

Poröse oder unporöse Formkörper bestehend aus derartigen Basis-
polymeren sind erfindungsgemäß beispielsweise perlförmige Formkörper,
10 Membranen, Schläuche, Hohlfasermembranen, Spiralmembranen, Schwämme, Gelpartikel, keramische Formkörper oder Polymermatten wie z.B. Cellulosematten.

Bei der Derivatisierung polyamidischer Formkörper mit kovalent
15 gebundenen Polymeren werden typischerweise im ersten Reaktionsschritt ungesättigte Reste in das Polyamid eingeführt. Dazu können die aus DE 195 01 726 und DE 196 24 813 bekannten Reaktionsfolgen dienen. Gemeinsam ist diesen Reaktionsfolgen, daß ein ethylenisch ungesättigtes Derivatisierungsmittel, d.h. eine amino- oder carboxyreaktive Verbindung,
20 die eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, mit den Amino- beziehungsweise Carboxylgruppen des Polyamids zur Reaktion gebracht werden. Aminoreaktive Verbindungen, wie beispielsweise Glycidyl-methacrylat oder Vinylazlactonderivate, sind dem Fachmann grundsätzlich in großer Zahl bekannt und können beispielsweise DE 195 01 726 und DE
25 196 24 813 entnommen werden. In analoger Weise ist es möglich, die freien Carboxylgruppen von Polyamiden zu derivatisieren, so daß diese ebenfalls als reaktive Gruppierung für eine Polymerisation zur Verfügung stehen. Dazu können Verbindungen, die mit Carboxylgruppen reagieren können, und die polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, z.B.
30 Allylamin, verwendet werden.

Soweit das Basispolymer sowohl Carboxyl- als auch Aminogruppen enthält, ist es möglich, wie in DE 196 24 813 offenbart, die Beladungsdichte zu erhöhen, indem vor der Umsetzung mit dem ethylenisch ungesättigten Derivatisierungsmittel eine Umsetzung mit einem bifunktionellen
5 Derivatisierungsmittel erfolgt, d.h. mit einer Diaminoverbindung oder mit einer Dicarbonsäure oder einem Dicarbonsäureanhydrid. So können beispielsweise durch die Umsetzung mit 1,2-Ethylendiamin zusätzliche Aminogruppen in das Basispolymer eingeführt werden, die wie oben beschrieben weiter umgesetzt werden können. Als Diaminoverbindungen
10 sind insbesondere α,ω -Diaminoalkane, wie zum Beispiel 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan oder 1,6-Diaminohexan bevorzugt. Es ist ebenfalls möglich, die Aminogruppen des Polyamids mit einer Dicarbonsäure oder einem Dicarbonsäureanhydrid umzusetzen, um anschließend an den Carboxylgruppen polymerisierbare Doppelbindungen
15 einzufügen.

Nach Einführung der polymerisierbaren Doppelbindung erfolgt die Polymerisation von Monomeren an die Doppelbindungen, wobei ein Blockpolymerisat entsteht, das gegebenenfalls die mit den Monomeren
20 eingeführten funktionellen Gruppen enthält. Erfindungsgemäße Monomere, sind Bausteine, wie sie in DE 195 01 726 und DE 196 24 813 offenbart werden.

Zur Darstellung von Formkörpern mit definierten Eigenschaften, können die
25 Monomeren, die aufpolymerisiert werden, bestimmte funktionelle Gruppen, erfindungsgemäß auch Separationseffektoren genannt, tragen. Genauso können erfindungsgemäß Separationseffektoren in einem weiteren Reaktionsschritt nach der Blockpolymerisation an reaktive Gruppen, die über die Monomeren eingeführt wurden, angebunden werden. Separations-
30 effektoren, wie beispielsweise ionische Gruppen wie Sulfon- oder Carbonsäuregruppen, substituierte Amine, hydrophobe Gruppierungen, Metallchelate-Gruppierungen, thiophile Reste, chirale Reste, Funktionalitäten

zur Anbindung von Enzymen oder Antikörpern, sind dem Fachmann in großer Zahl bekannt und werden beispielsweise in DE 195 01 726 und DE 196 24 813 offenbart.

5 Die derivatisierten und polymermodifizierten erfindungsgemäßen Formkörper, die an den aufpolymerisierten Ketten Separationseffektoren enthalten, können für Stofftrennungen oder als Ionentauscher in ähnlicher Weise eingesetzt werden, wie es beispielsweise für partikuläre Sorbenzien mit ähnlichen Separationseffektoren üblich ist.

10

Reaktionsfolgen für die genannten Umsetzungen sind dem Fachmann bekannt.

15

Die vorzugsweise verwendeten Polyamide, wie z.B. NYLON[®] 66 oder NYLON[®] 6 enthalten nur endständige freie Carboxyl- und/oder Amino-
gruppen. In diesem Fall entsteht bei der Polymerisation mit Monomeren auf das derivatisierte Basispolymer ein Blockpolymerisat. Falls das Basispolymer neben den endständigen freien Carboxyl- und/oder Aminogruppen
20 noch seitenständige freie Carboxyl- und/oder Aminogruppen enthält, so entstehen zusätzlich seitenständige polymerisierbare Gruppen. Bei einer anschließenden Polymerisation findet dann zusätzlich zur Bildung des Blockpolymers eine Pfropfung statt. Block- und Pfropfpolymerisate werden zusammengefaßt erfindungsgemäß als polymermodifizierte Basispolymere
25 oder polymermodifizierte Materialien bezeichnet. Block- und Pfropfpolymerisation wird erfindungsgemäß als Aufpolymerisieren zusammengefaßt.

25

30

Grundsätzlich läßt sich die erfinderische Lehre für alle Verfahren anwenden, bei denen monomere Bausteine auf einen Träger aufpolymerisiert werden, wobei sowohl Block- wie auch Pfropfpolymerisate entstehen können. Eingeschlossen ist dabei beispielsweise auch die

Propfpolymerisation auf Träger mit Hydroxylgruppen, bei der Cer (IV) als Katalysator eingesetzt wird.

5 Beispielhaft wird im Folgenden die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Derivatisierung von Polyamiden näher erläutert.

Das erfindungsgemäße diskontinuierliche Verfahren zur Darstellung polymermodifizierter Basispolymere kann für alle beschriebenen Stufen der Reaktionssequenzen eingesetzt werden, d.h.

- 10
- Bei Vorreaktionen, die vor dem Aufpolymerisieren durchgeführt werden und beispielsweise
 - zur Erhöhung der Dichte der derivatisierbaren funktionellen Gruppen,
 - zur Derivatisierung der funktionellen Gruppen eines Basisträgers mit Verbindungen, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten,
- 15
- dienen,
 - bei der Aufpolymerisation,
 - bei polymeranalogen Umsetzungen, wie weiteren Modifikationen und Einführung von Separationseffektoren nach der Aufpolymerisation.

20 Die verschiedenen Stufen der Reaktionssequenz werden erfindungsgemäß als Reaktionsstufen bezeichnet. Die Zusammensetzungen der Reaktionslösungen, die für die einzelnen Reaktionsstufen benötigt werden, sind dem Fachmann aus den Verfahren, wie sie beispielsweise in DE 195 01 726, WO 96/22 316 und DE 196 24 813 offenbart werden, bekannt.

25 Den größten Vorteil bringt die erfindungsgemäße Reaktionsführung bei der Aufpolymerisation mit sich. Dort ist es erstmals möglich, sowohl einen hohen und homogenen Polymerisationsgrad zu erzielen als auch die Permeabilität von porösen Formkörpern zu erhalten.

30 Besonders bei inhomogenen Formkörpern können jedoch in jeder Reaktionsstufe durch das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile erzielt

werden. Durch das schnelle Umpumpen der Reaktionslösung und die sorgfältige Äquilibration des Reaktionsraumes liegt an jedem Ort des Formkörpers eine ähnliche Konzentration der Reaktionslösung vor. Dies gewährleistet in der Reaktionsphase, in der durch Unterbrechung des
5 Flusses dieser Zustand nicht mehr verändert wird, eine homogene Verteilung der Reaktanden und somit ein homogenes Produkt. Wird dagegen auch während der Reaktionsphase umgepumpt, kann es während der Reaktion zu einer unterschiedlichen Verteilung der Reaktionslösung im Formkörper kommen, was eine inhomogene Bedeckung des Formkörpers
10 mit dem Reaktionsprodukt zur Folge hat. Dieser Aspekt legt die erfindungsgemäße Reaktionsführung außer bei der Polymerisation auch bei den anderen Reaktionsschritten nahe.

Typischerweise werden deshalb der Aufpolymerisation vorangehende oder
15 nachfolgende optionale Reaktionsstufen, erfindungsgemäß als Vorreaktionen bzw. polymeranaloge Umsetzungen bezeichnet, ebenso nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wie die Polymerisation selbst. Es ist jedoch genauso möglich, eine oder mehrere der Reaktionsstufen nach anderen Verfahren, z.B. unter ständigem Pumpen,
20 durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer erfindungsgemäßen Reaktionsanlage durchgeführt. In Abbildung 1 ist ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens
25 dargestellt. Kernstück der Anlage ist ein Reaktor (1). In seiner bevorzugten Ausführung ist der Reaktor röhrenförmig mit einer Länge von 10 bis 100 cm und einem Durchmesser von 2 bis 90 cm. Diese Ausführung dient zur Derivatisierung von Formkörpern, die ohne weitere Hilfsmittel in den Reaktor eingebracht werden können. Bei anderen Formkörpern, wie
30 beispielsweise gewickelten Flachmembranen mit Abstandshaltern, können Halterungsvorrichtungen oder entsprechende Aussparungen in den Reaktor eingearbeitet sein. Da während der Reaktionen temperiert werden

muß, ist der Reaktor (1) mit einer Wärmetauschvorrichtung versehen. Bevorzugterweise ist dies ein Doppelmantel (2), der durch einen angeschlossenen Wärmetauscher (3) temperiert werden kann. Auch andere Methoden zum Temperieren sind dem Fachmann bekannt, d.h.

5 andere Reaktorformen, in die Wärmetauscher eingebaut oder angeschlossen sind. Weiterhin ist die erfindungsgemäße Anlage nicht auf nur ein Reaktionsgefäß beschränkt. Durch die Notwendigkeit einer Wärmetauschvorrichtung können die Reaktoren nicht beliebig vergrößert werden, da sonst der Wärmeaustausch nur ungenügend schnell erfolgt.

10 Erfindungsgemäß kann jedoch der Durchsatz der Anlage stark erhöht werden, indem über geeignete Verteiler parallel bis zu beispielsweise 12 Reaktoren angesteuert werden. Die Verteiler, die den parallelen gleichmäßigen Zu- und Abstrom der Lösungen aus den einzelnen Reaktoren ermöglichen sind typischerweise über kurze Rohrstücke oder

15 Schläuche mit den Reaktoren verbunden. Ähnliche Verteilerstücke regeln den Flüssigkeitszu- und ablauf in den Wärmetauschern, die die einzelnen Reaktoren umgeben. Erfindungsgemäß bedeutet deshalb der Ausdruck Reaktor oder Reaktionsrohr neben einem Einzelreaktor auch mehrere parallel geschaltete Reaktoren oder Reaktionsrohre.

20 An das Reaktionsrohr (1) angeschlossen sind ein oder mehrere Vorlagebehälter (4), aus denen über ein oder mehrere Pumpen (5) Reaktionslösungen oder Waschlösungen über Zuleitungen in den Reaktor gepumpt werden können. Vorzugsweise ist die Zuleitung zum Reaktionsrohr mit

25 einem zweiten Wärmetauscher (6) versehen, so daß die Lösungen vortemperiert in den Reaktor gepumpt werden können. Weiterhin besitzt der Reaktor einen Abfluß (7). Dieser führt im Falle des Durchpumpens einer Lösung in ein Abfallgefäß (8), im Falle des Umpumpens zurück in die Zuleitung zum Reaktor. Die Kontrolle der einzelnen Reaktionsschritte d.h.

30 der Temperatur, Durchflußrate, Zufuhr der Reaktionslösungen etc. kann manuell oder automatisch über eine integrierte Steuervorrichtungen erfolgen. Regelmechanismen und Steuervorrichtungen, die eine solche

Kontrolle ermöglichen, sind dem Fachmann bekannt. Um der Reaktionsführung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Rechnung zu tragen, müssen alle Pumpen und Ventile, die für den Transport und das Mischen der benötigten Reaktionslösungen sorgen, sehr flexibel zu steuern sein.

5 Beispielsweise müssen folgende Betriebszustände realisiert werden können:

- zyklisches Umpumpen durch den Reaktor
- zyklisches Umpumpen durch den Reaktor unter Einschluß eines Wärmetauschers
- 10 - zyklisches Umpumpen durch den Reaktor unter Einschluß eines Vorratsgefäßes
- Durchpumpen eines oder mehrerer Reagenzien durch den Reaktor
- Durchpumpen durch den Reaktor und in den Abfall
- Stoppen des Durchpumpens oder Umpumpens

15 Diese Betriebszustände sind beispielsweise mit Vorrichtungen wie in Abbildung 1 gezeigt und naheliegenden Varianten dieser Vorrichtung möglich. Dazu müssen die Pumpen und Ventile parallel oder unabhängig voneinander bedient werden können. Zusätzlich müssen für das Durchpumpen oder Umpumpen der Lösungen jeweils unterschiedliche
20 Ventile parallel oder unabhängig voneinander bedient werden können.

In Abbildung 2 ist ein Verteilerkopf für das parallele Ansteuern von 6 Reaktoren dargestellt. Teilabbildung A zeigt eine Seitenansicht, Teilabbildung B einen Schnitt durch den Verteilerkopf entlang der Ebene E.

25

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden während der einzelnen Reaktionsstufen verschiedene Reaktionsschritte oder -Phasen durchlaufen. Zunächst wird der im Reaktor befindliche Formkörper mit der Reaktionslösung gesättigt. Dies geschieht durch schnelles Umpumpen oder
30 Durchpumpen der Reaktionslösung. Beim Umpumpen wird die Reaktionslösung nach dem Durchströmen des Reaktors wieder zurückgeführt und erneut durch den Reaktor gepumpt; beim Durchpumpen wird die

Reaktionslösung nach dem einmaligen Durchströmen der Anlage
verworfen. Erfindungsgemäß können die Sättigung des Reaktionsraumes,
d.h. des Reaktors mit dem darin befindlichen Formkörper, mit der
Reaktionslösung sowie weitere Reaktionsschritte wie das Vortemperieren
5 der Reaktionslösung durch Umpumpen oder Durchpumpen der Reaktions-
lösung oder einer Kombination der beiden Möglichkeiten erfolgen.
Vorzugsweise wird während der Sättigungsphase von ca. 3-30 min die
Reaktionslösung mit einer linearen Flußrate von 2-100 cm/min durch den
Reaktor gepumpt. Dies wird erfindungsgemäß als schnelles Durchpumpen
10 bezeichnet und entspricht ungefähr einem Durchfluß von 5 Bettvolumina,
was eine homogene Verteilung der Reaktionslösung im Reaktionsraum
garantiert. Dauer und Flußrate während der Durchmischungsphase können
jedoch je nach Anwendung auch über die angegebenen Werte hinaus
variiert werden.

15 Nach Sättigung des Reaktors mit der Monomerlösung wird entweder der
Fluß direkt durch Abschalten der Pumpe unterbrochen, oder bevorzugter-
weise die Pumpe auf Rücklauf gestellt. Während dieser Umpumpphase
wird die Reaktionslösung mit dem Wärmetauscher (6) vortemperiert.
20 Vorzugsweise liegt die Temperatur in dieser Phase unterhalb der
Schwellentemperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit nur bis zu 1/10
der Geschwindigkeit während der eigentlichen Reaktion beträgt. Grund
dafür ist, daß erst nach Äquilibrieren des Reaktionsraumes und Abschalten
des Flusses die Umsetzung starten soll. Das Vortemperieren während des
25 Umpumpens ermöglicht ein schnelleres Aufheizen nach Abschalten des
Flusses. Besonders wichtig ist diese Vorgehensweise bei der
Aufpolymerisation. Dabei darf die Temperatur während des
Vortemperierens nicht so hoch gewählt werden, daß thermisch initiiertes
Radikalzerfall erfolgt. Anderenfalls würde es zu einer Homopolymerisation
30 der Monomeren schon vor Eintritt in den Reaktor kommen und somit zu
undefinierten Reaktionsbedingungen und Filtrationseffekten. Die
Schwellentemperatur bei der Verwendung von 2,2'-Azobutyronitril

(AIBN) ist deshalb beispielsweise bei ca. 60°C anzusetzen. Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Halbwertszeit des Azoisobutyronitrils bei 60°C ca. 21 Stunden beträgt. Während einer Aufwärmphase von einer halben Stunde würden sich somit 1,2% des AIBN zersetzen.

5

Temperatur [°C]	Halbwertszeit [h]
37	962.5
43	275
50	96.25
60	21.15
100	0.12

10

Tab. 1 Halbwertszeiten der thermischen Zersetzung von AIBN

Erfindungsgemäß wird die Sättigung des Reaktionsraumes mit der
15 Reaktionslösung sowie die optionale anschließende Vortemperierung der
Reaktionslösung bis an die Schwellentemperatur als Äquilibration des
Reaktionsraumes bezeichnet. Nach der Äquilibration wird erfindungs-
gemäß der Fluß unterbrochen und das Gemisch durch Temperieren des
20 Mantels mit Wärmetauscher (3) von außen auf die Reaktionstemperatur
gebracht. Die Reaktionstemperatur richtet sich nach der Art der Umsetzung
und ist dem Fachmann aus anderen Verfahren bekannt. Durch diese
Reaktionsführung bleibt die Konzentration der Monomere während der
Polymerisation zeitlich und räumlich konstant und es kommt nicht zu einer
25 lokalen Anreicherung von Homopolymer. Nach der Reaktion wird die
Reaktionslösung abgepumpt und der Reaktor mit entsprechenden
Lösungsmitteln gespült.

Die nach dem erfindungsgemäßen Reaktortyp und Verfahren erhaltenen.
Polymere besitzen einen hohen und einheitlichen Polymerisationsgrad. Die
30 Permeabilität von Membranen und Kapillaren wird bei einer Derivatisierung
mit diesem Verfahren nicht entscheidend verändert.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen, sowie der korrespondierenden Anmeldung DE 199 28 719, eingereicht am 23.06.1999, ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Beispiel

15

Reaktionsfolge zur Herstellung eines schwachen Anionentauschers (DEA-Typ)

Packung des Reaktionsrohres

20 In das Reaktionsrohr werden zwei Polyamidbündel mit haarnadelförmig gekrümmten Kapillaren gepackt. Es handelt sich um Polyamidfasern der Fa. Membrana GmbH des Typs 386c mit einem Außendurchmesser von 520 μm und einem Innendurchmesser von 300 μm . Die mittlere Porenweite beträgt 0,4 μm . Bei maximalem Raumerfüllungsgrad können ca. 5890
25 Kapillaren pro Bündel gepackt werden. Bei einer Länge von 138 mm pro Bündel und einer Membranporosität von ca. 60% beträgt das Membranzvolumen 230 ml.

Derivatisierung der Aminoendgruppen des Polyamids mit Glycidylmethacrylat

30 In 2250 ml Wasser und 750 ml 1,4-Dioxan werden 187 g Epoxypropylmethacrylat und 330 g Natronlauge (32%) gelöst. Diese Lösung wird mit

5 einem Fluß von 600 ml/min 3 Minuten durch den Reaktor gepumpt.
Anschließend wird auf Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6)
wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 42 °C gebracht. Die
Pumpe wird abgestellt und bei einer Wassermanteltemperatur von 55 °C
1,5 Stunden stehen gelassen. Anschließend wird mit je 3,5 Litern Wasser,
Aceton und Toluol gewaschen.

Blockpolymerisation mit Glycidylmethacrylat

10 In 3300 ml Toluol werden 570 g Epoxypropylmethacrylat und 18,7 g
Azoisobutyronitril gelöst. Diese Lösung wird mit einem Fluß von 600 ml/min
3 Minuten durch den Reaktor gepumpt. Anschließend wird auf Rücklauf
geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die Reaktionslösung auf
eine Temperatur von 60 °C gebracht. Die Pumpe wird abgestellt und bei
einer Wassermanteltemperatur von 93 °C 2 Stunden stehen gelassen.
15 Anschließend wird mit je 3,5 Litern Wasser, Aceton und Toluol gewaschen.

Reaktion der Epoxygruppen mit Diethylamin

20 Eine Lösung von 1,5 l Diethylamin in 1,5 l Wasser wird mit einem Fluß von
600 ml/min 3 Minuten durch den Reaktor gepumpt. Anschließend wird auf
Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die Reaktions-
lösung auf eine Temperatur von 65 °C gebracht. Die Pumpe wird abgestellt
und bei einer Wassermanteltemperatur von 65 °C 3 Stunden stehen
gelassen. Anschließend wird mit 4 Litern Wasser gewaschen.

Verbesserung der Biokompatibilität

25 Eine Lösung von 750 ml Ethanolamin in 3000 ml Wasser wird mit einem
Fluß von 600 ml/min 4 Minuten durch den Reaktor gepumpt. Anschließend
wird auf Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die
Reaktionslösung auf eine Temperatur von 44 °C gebracht. Die Pumpe wird
30 abgestellt und bei einer Wassermanteltemperatur von 60 °C 2,5 Stunden
stehen gelassen. Anschließend wird mit je 3,5 Litern Wasser, 1 M
Natronlauge und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ausgangsmasse des Membranmaterials betrug 66 g. Nach der Modifikation hatte das Material eine Masse von 100 g, was bezüglich der Masse des Ausgangspolymers einer Massenzunahme von 51 % entspricht.

5

Zur Untersuchung der Gleichmäßigkeit der Beschichtung wurden aus unterschiedlichen Bereichen der Membranmatten Testsegmente entnommen (jeweils 64 Kapillaren, 101 mm lang).

10

Membranposition im Reaktionsrohr	Masse nach der Modifikation [g]
1. Bündel Außenlage	0,38
1. Bündel Mitte	0,37
1. Bündel Kern	0,37
2. Bündel Außenlage	0,38
2. Bündel Mitte	0,37
2. Bündel Kern	0,37

15

20

Es ergibt sich somit eine sehr gleichmäßige Verteilung der Beschichtung auf dem Polymer.

25

30

Ansprüche

1. Verfahren zur der Derivatisierung von Formkörpern umfassend eine Polymerisationsstufe und optionale Vorreaktionen und polymeranaloge Umsetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Reaktionsstufe folgende Reaktionsschritte umfaßt:
 - a) Äquilibrieren des Reaktionsraumes mit der Reaktionslösung;
 - b) Temperieren des Reaktionsraumes auf eine Temperatur, die kleiner oder gleich der Schwellentemperatur ist;
 - c) optionales Aufheizen bis zur Schwellentemperatur;
 - d) Abschalten des Flusses;
 - e) Heizen des Reaktionsraumes auf Reaktionstemperatur.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens eine weitere Reaktionsstufe nach dem Reaktionsablauf nach Anspruch 1 oder 2 durchgeführt wird.
3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 2, umfassend einen Reaktor (1), der über eine Wärmetauschanordnung (3) temperierbar ist, ein oder mehrere Vorratsgefäße (4), die über ein oder mehrere Zuleitungen mit Pumpen (5) mit dem Reaktor verbunden sind, ein oder mehrere Wärmetauscher (6) zum Vortemperieren der Lösungen, einen Ablauf (7) aus dem Reaktor, der derartig angeschlossen ist, daß Lösungen um- und durchgepumpt werden können und eine Steuerungsvorrichtung zur Kontrolle der Verfahrensschritte.

4. Reaktionsanlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere Reaktoren über Verteilerstücke parallel angesteuert werden können.

5

10

15

20

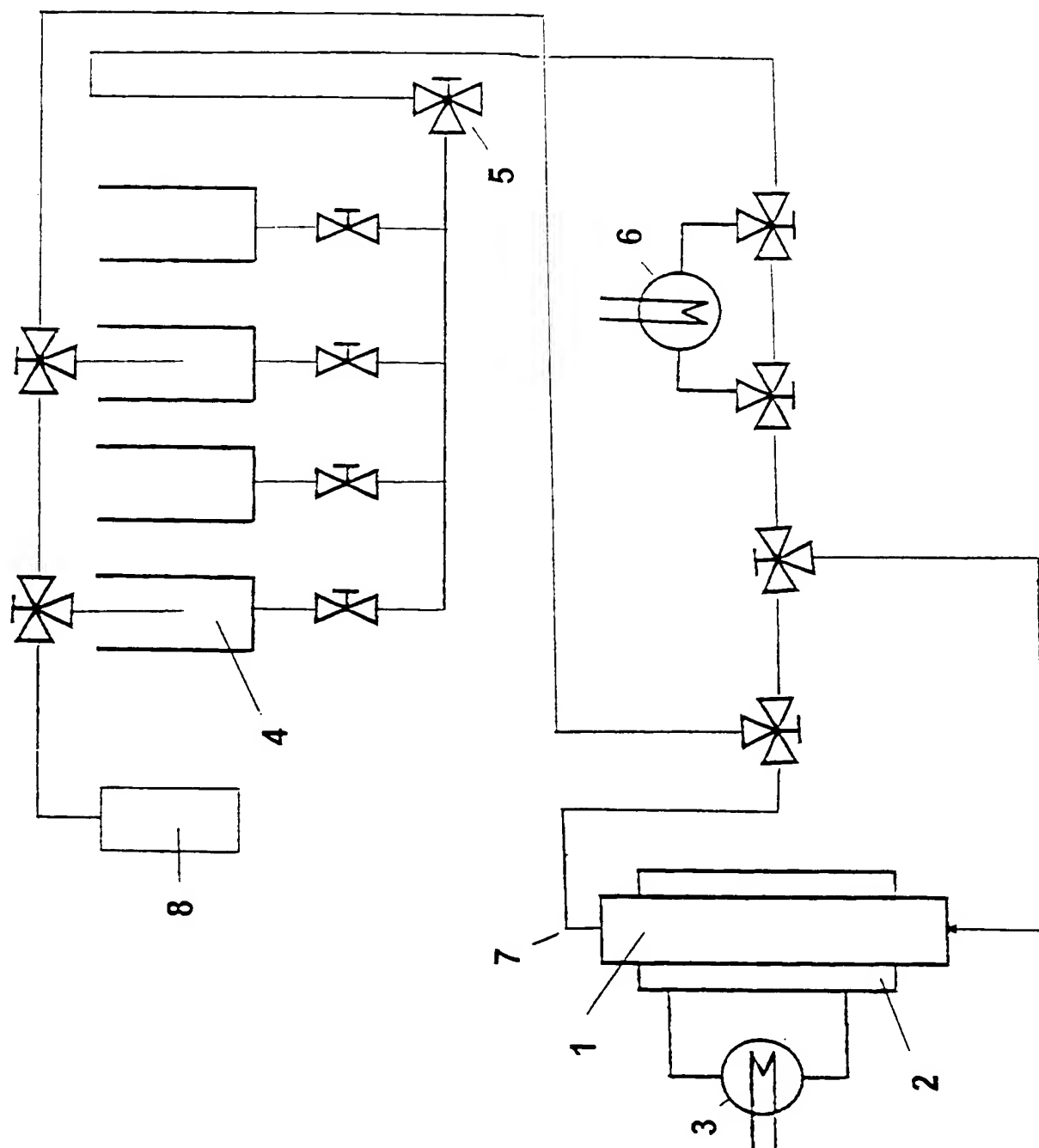
25

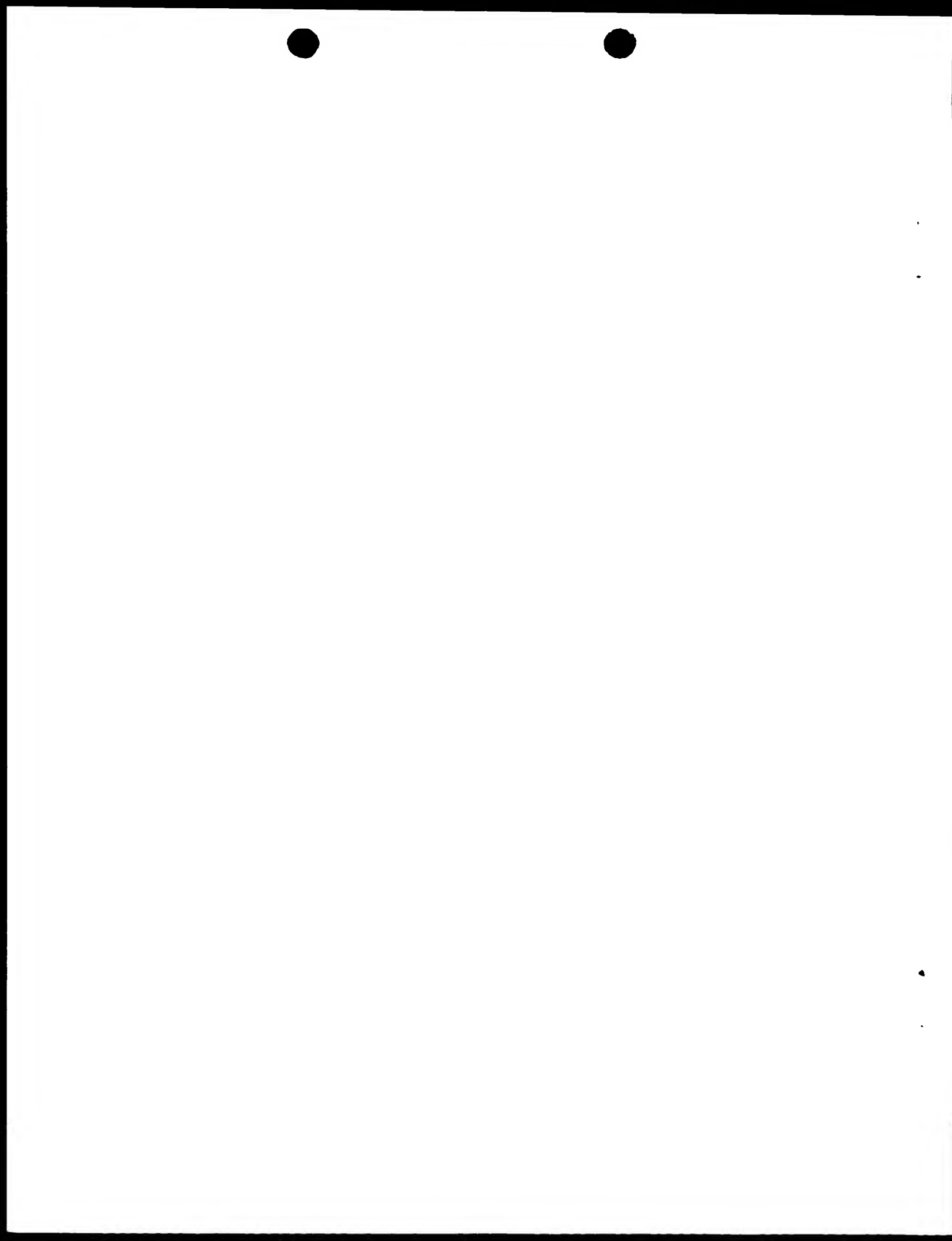
30



1/2

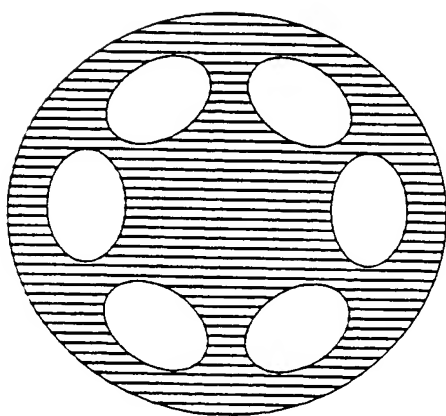
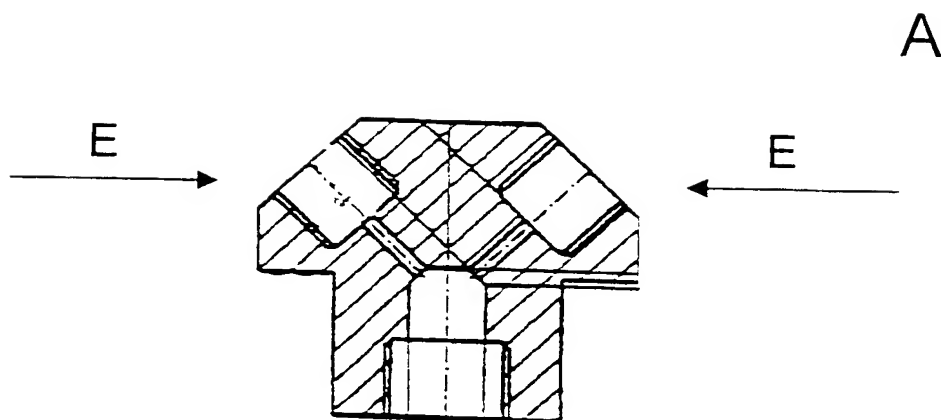
Fig. 1





2/2

Fig. 2





PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 February 2001 (12.02.01)	
International application No. PCT/EP00/05456	Applicant's or agent's file reference 9928719-RRhg
International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99)
Applicant MÜLLER, Egbert et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
14 December 2000 (14 12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer S. Mafla
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Subscription price, Five Dollars Per Annum in Advance. Single Copies, Fifteen Cents.
Entered as Second-Class Matter, October 3, 1917. Postpaid at Special Rate of \$3.75 Per Annum.
Acceptance for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.
Postmaster: Send address changes in advance.

Published by THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Editor: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Business Manager: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Copyright, 1935, by The American Medical Association
All rights reserved. Reproduction by any means without permission is prohibited.

Published for the American Medical Association by The American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Printed at the Chicago Press, Chicago, Ill.

Second-class postage paid at Chicago, Ill., and at additional mailing offices.
Postage paid at New York, N. Y., for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.

Subscription price, Five Dollars Per Annum in Advance. Single Copies, Fifteen Cents.
Entered as Second-Class Matter, October 3, 1917. Postpaid at Special Rate of \$3.75 Per Annum.
Acceptance for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.
Postmaster: Send address changes in advance.

Published by THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Editor: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Business Manager: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Copyright, 1935, by The American Medical Association
All rights reserved. Reproduction by any means without permission is prohibited.

Published for the American Medical Association by The American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Printed at the Chicago Press, Chicago, Ill.

Second-class postage paid at Chicago, Ill., and at additional mailing offices.
Postage paid at New York, N. Y., for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.

Subscription price, Five Dollars Per Annum in Advance. Single Copies, Fifteen Cents.
Entered as Second-Class Matter, October 3, 1917. Postpaid at Special Rate of \$3.75 Per Annum.
Acceptance for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.
Postmaster: Send address changes in advance.

Published by THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Editor: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Business Manager: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Copyright, 1935, by The American Medical Association
All rights reserved. Reproduction by any means without permission is prohibited.

Published for the American Medical Association by The American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Printed at the Chicago Press, Chicago, Ill.

Second-class postage paid at Chicago, Ill., and at additional mailing offices.
Postage paid at New York, N. Y., for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.

Subscription price, Five Dollars Per Annum in Advance. Single Copies, Fifteen Cents.
Entered as Second-Class Matter, October 3, 1917. Postpaid at Special Rate of \$3.75 Per Annum.
Acceptance for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917.
Postmaster: Send address changes in advance.

Published by THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Editor: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.
Business Manager: J. C. Thompson, M.D., 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

Copyright, 1935, by The American Medical Association
All rights reserved. Reproduction by any means without permission is prohibited.

Published for the American Medical Association by The American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago 10, Ill.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9928719-RRhg	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05456	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/06/1999
Anmelder MERCK PATENT GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7, C08J7/12 C08J7/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 22316 A (MERCK PATENT GMBH ;SEILER ANJA (DE); GENSERT ROLAND (DE); MUELLER) 25. Juli 1996 (1996-07-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1,3
A	DE 196 24 813 A (MERCK PATENT GMBH) 2. Januar 1998 (1998-01-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,3	1,3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ehrenreich, W



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9622316 A	25-07-1996	DE 19501726 A	25-07-1996
		AT 194995 T	15-08-2000
		DE 19624813 A	02-01-1998
		DE 19627302 A	08-01-1998
		DE 19627404 A	08-01-1998
		DE 19628832 A	22-01-1998
		DE 19629206 A	22-01-1998
		DE 19629208 A	22-01-1998
		DE 59605649 D	31-08-2000
		EP 0804494 A	05-11-1997
		JP 11502544 T	02-03-1999
		US 5866673 A	02-02-1999
DE 19624813 A	02-01-1998	DE 19501726 A	25-07-1996
		WO 9749754 A	31-12-1997
		EP 0906357 A	07-04-1999
		AT 194995 T	15-08-2000
		DE 19627302 A	08-01-1998
		DE 19627404 A	08-01-1998
		DE 19628832 A	22-01-1998
		DE 19629206 A	22-01-1998
		DE 19629208 A	22-01-1998
		DE 59605649 D	31-08-2000
		WO 9622316 A	25-07-1996
		EP 0804494 A	05-11-1997
		JP 11502544 T	02-03-1999
		US 5866673 A	02-02-1999

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J7/12 C08J7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 22316 A (MERCK PATENT GMBH ;SEILER ANJA (DE); GENSERT ROLAND (DE); MUELLER) 25 July 1996 (1996-07-25) cited in the application example 1	1,3
A	DE 196 24 813 A (MERCK PATENT GMBH) 2 January 1998 (1998-01-02) cited in the application examples 1,3	1,3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2000

Date of mailing of the international search report

02/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ehrenreich, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9622316 A	25-07-1996	DE 19501726 A	25-07-1996
		AT 194995 T	15-08-2000
		DE 19624813 A	02-01-1998
		DE 19627302 A	08-01-1998
		DE 19627404 A	08-01-1998
		DE 19628832 A	22-01-1998
		DE 19629206 A	22-01-1998
		DE 19629208 A	22-01-1998
		DE 59605649 D	31-08-2000
		EP 0804494 A	05-11-1997
		JP 11502544 T	02-03-1999
		US 5866673 A	02-02-1999
DE 19624813 A	02-01-1998	DE 19501726 A	25-07-1996
		WO 9749754 A	31-12-1997
		EP 0906357 A	07-04-1999
		AT 194995 T	15-08-2000
		DE 19627302 A	08-01-1998
		DE 19627404 A	08-01-1998
		DE 19628832 A	22-01-1998
		DE 19629206 A	22-01-1998
		DE 19629208 A	22-01-1998
		DE 59605649 D	31-08-2000
		WO 9622316 A	25-07-1996
		EP 0804494 A	05-11-1997
		JP 11502544 T	02-03-1999
		US 5866673 A	02-02-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/12 C08J7/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 22316 A (MERCK PATENT GMBH ;SEILER ANJA (DE); GENSERT ROLAND (DE); MUELLER) 25. Juli 1996 (1996-07-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1,3
A	DE 196 24 813 A (MERCK PATENT GMBH) 2. Januar 1998 (1998-01-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,3	1,3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ehrenreich, W

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9622316 A	25-07-1996	DE 19501726 A	25-07-1996
		AT 194995 T	15-08-2000
		DE 19624813 A	02-01-1998
		DE 19627302 A	08-01-1998
		DE 19627404 A	08-01-1998
		DE 19628832 A	22-01-1998
		DE 19629206 A	22-01-1998
		DE 19629208 A	22-01-1998
		DE 59605649 D	31-08-2000
		EP 0804494 A	05-11-1997
		JP 11502544 T	02-03-1999
		US 5866673 A	02-02-1999
DE 19624813 A	02-01-1998	DE 19501726 A	25-07-1996
		WO 9749754 A	31-12-1997
		EP 0906357 A	07-04-1999
		AT 194995 T	15-08-2000
		DE 19627302 A	08-01-1998
		DE 19627404 A	08-01-1998
		DE 19628832 A	22-01-1998
		DE 19629206 A	22-01-1998
		DE 19629208 A	22-01-1998
		DE 59605649 D	31-08-2000
		WO 9622316 A	25-07-1996
		EP 0804494 A	05-11-1997
		JP 11502544 T	02-03-1999
		US 5866673 A	02-02-1999